

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК 537.9; 537.31; 539.219; 539.26
ГРНТИ 29.19.15; 29.19.17; 53.41.37; 59.29.35
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

От имени Руководителя организации
заместитель проректора по науке

_____/Иванов А.О./

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П645 от 10 августа 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П645, Дополнению от
27 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 14 марта 2011 г. № 3

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-
педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации
мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под
руководством докторов наук.

Проект: Синтез и исследования перспективных материалов в экстремальных условиях
высоких давлений и высоких скоростей изменения температуры

Руководитель проекта:

_____/Бабушкин Алексей Николаевич
(подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

по Государственному контракту П645 от 10 августа 2009 с учетом Дополнения от 02 апреля 2010 г. №1/П645, Дополнительного соглашения от 27 июля 2010 г. №2 и
Дополнительного соглашения от 14 марта 2011 г. №3, на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для государственных нужд

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

доктор физико-
математических наук,
профессор

подпись, дата

Бабушкин А. Н.

Исполнители темы:

кандидат физико-
математических наук,
доцент

подпись, дата

Мельникова Н. В.

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания

подпись, дата

Тихомирова Г. В.

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания

подпись, дата

Хейфец О. Л.

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания

подпись, дата

Трефилова А. Н.

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания

подпись, дата

Кандрина Ю. А.

без ученой степени, без
ученого звания

подпись, дата

Волкова Я. Ю.

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Тебеньков А. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Суханова Г. В.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Устинова И. С.
подпись, дата

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Курочка К. В.
подпись, дата

РЕФЕРАТ

Отчет 219 с., 4 ч., 72 рис., 5 табл., 131 источник, приложение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: оксиды, халькогениды, поликристаллы, монокристаллы, аморфные материалы, электропроводность, магнитосопротивление; импедансная спектроскопия, полупроводник, ионная проводимость, высокие давления, низкие температуры, фазовые переходы.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ: кристаллические, аморфные, стеклообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди, керамические сложные оксиды редкоземельных металлов, пригодные для использования в качестве функциональных материалов в широком диапазоне давлений и температур.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ – обобщение и оценка результатов исследований по синтезу, аттестации и изучению электрофизических характеристик объемных поликристаллических, стеклокристаллических (квазиаморфных), монокристаллических, кристаллокерамических и аморфных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температур, разработка предложений по применению новых методов и моделей, касающихся определения и контролирования физических свойств материалов в условиях меняющихся термодинамических параметров, разработка рекомендаций по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

МЕТОДЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Экспериментальные исследования по изучению свойств новых синтезированных и аттестованных материалов проведены с использованием современных экспериментальных установок и аппаратуры, высоковакуумного оборудования, камер высокого давления с наковальнями из искусственных

алмазов «карбонадо», низкотемпературных прессов, обеспечивающих возможность изменения давления при фиксированной температуре образца в интервале 4.2 К – 400 К. Теоретический компонент работы представляет собой обобщение и обработку экспериментальных результатов на основании известных физических теорий и методов: теории линейного отклика, описывающей линейные диссипативные процессы, в которой формулы Кубо связывают макропараметры системы частиц (кинетические коэффициенты или коэффициенты переноса) с их микроскопическими характеристиками (с временными корреляционными функциями соответствующих потоков), теории перколяции, применяемой для описания процессов ионного транспорта в аморфных средах, реологических моделей и реологической простоты, учитывающей независимость спектральных особенностей релаксации от изменения внешних параметров, модели Уоррена при построении функций радиального распределения атомов и др. При анализе и обобщении результатов использовались ресурсы научной библиотеки Уральского государственного университета имени А.М. Горького (УрГУ), Уральского федерального университета, Уральского регионального центра информатизации УрГУ, ресурсы Всемирных научных библиотек, опыт участников НИР, участие в Международных и Всероссийских научных конференциях по исследуемой проблеме.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Проведены обобщение и оценка результатов исследований по разработке режимов синтеза, аттестации и изучению электрофизических характеристик материалов, обладающих ионной проводимостью в условиях высоких давлений и низких температур, монокристаллических, кристаллокерамических и аморфных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов, в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температур, разработаны предложения по применению новых методов и моделей, касающихся определения и контроля физических характеристик материалов в условиях меняющихся

термодинамических параметров.

Проанализированы возможности метода импедансной спектроскопии для изучения электрических свойств, измерение которых осуществляется непосредственно во время пластического деформирования, когда материал подвергается воздействию высоких статических давлений. Метод дает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

Проведен анализ влияния высоких давлений и низких температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) синтезированных материалов в широкой области частот, температур и давлений, определены температурные и барические области существования в них фазовых переходов, существование ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, проанализировано влияние состава на область возникновения ионной проводимости и ее долю.

Разработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при подготовке научно-образовательных курсов.

Наиболее важные результаты и выводы:

1. Обобщены и проанализированы возможные модели и механизмы электропроводности в исследуемых соединениях с учетом строения материалов. Для описания процессов быстрого ионного переноса в стеклообразных халькогенидах серебра и меди предложены перколяционный и диффузионный механизмы ионного транспорта, описывающие высокую долю ионного переноса и низкие температуры начала заметного ионного переноса, и механизм коррелированного движения ионов при высоких частотах переменного электрического поля.

2. Для описания ближнего и среднего порядка стеклообразных многокомпонентных синтезированных материалов предложено применение фрагментарной модели структуры стекол. Построены функции радиального распределения атомов аморфных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$. Из анализа функции радиального распределения атомов оценены числа ближайших соседей, составляющие для материала $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{GeAsSe}_3$, $n_1 \sim 2.6$ и $n_2 \sim 7.5$ для первой и второй координационных сфер соответственно. Такие величины координационных чисел могут свидетельствовать об образовании структурных единиц MSe_z , где $\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}$; $z=3-4$, которые связываются в цепи или образуют планарные структуры или туннели, обеспечивающие возможность движения ионов M^+ .

3. Динамика ионов в стеклообразных однородных халькогенидах серебра и меди исследована с применением метода импедансной спектроскопии. В случае исследуемых стеклообразных соединений – зависимость электропроводности от частоты имеет классический для аморфных ионных проводников вид:

$$\sigma'(f) \approx \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^n\right) + Af.$$

Сделано предположение, что диффузия подвижных ионов, при исследовании на постоянном токе или на малых частотах переменного тока, происходит по прыжковому механизму между хорошо определенными потенциальными минимумами в сетке стекла. При больших частотах, т.е. на малых промежутках времени, в стеклообразных материалах движение ионов является коррелированным, представляя собой лишь попытки ионов сдвинуться с места, и преобладающим становится колебательный тип движения ионов.

4. Проанализирована возможность применения теории линейного отклика (описывающей линейные диссипативные процессы) и модели сильного электролита к оценке микропараметров динамики ионов в халькогенидных стеклообразных ионных проводниках. С помощью теории линейного отклика и формул Кубо, связывающих макропараметры системы частиц (кинетические коэффициенты или коэффициенты переноса) с их микроскопическими характеристиками (с временными корреляционными функциями соответствующих потоков), проведена оценка вклада ионного движения в частотно-зависимую проводимость, описываемого Фурье-преобразованием

среднего квадрата отклонения ионов. С помощью обратного преобразования Фурье, примененного к комплексной проводимости, оцененной из эксперимента, вычислены значения средних квадратов отклонений, характеризующих движение ионов в стеклообразных материалах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в области частот 1-200 кГц. Показано, что при частотах электрического поля 4-200 кГц движение - квазиброуновское. Движение ионов является коррелированным в масштабах времени, меньших, чем 10^{-7} с. Экспериментально установлено, что электрические характеристики и микропараметры, характеризующие динамику ионов, значительно зависят от структуры ионных проводников.

5. Проанализированы возможности метода импедансной спектроскопии для изучения электрических свойств, измерение которых осуществляется непосредственно во время пластического деформирования, когда материал подвергается воздействию высоких статических давлений. В работе проанализированы особенности применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии для исследования материалов в диапазоне частот 1 Гц – 200 кГц в алмазных камерах высокого давления типа «закругленный конус – плоскость» при высоких давлениях 20 – 50 ГПа. Показана возможность применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии в новых условиях сверхвысоких давлений при использовании камер высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость»; проведены систематические исследования полного комплексного сопротивления многокомпонентных сульфидов и селенидов меди и серебра, сложных галогенидов и оксидов; показано, что электрофизические свойства при высоких давлениях коррелируют с данными исследований термоэдс и электропроводности этих материалов на постоянном токе. Метод дает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

6. Влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на электрические свойства электронно-ионных проводников $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$, исследовано методом импедансной спектроскопии. Установлены области давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств материалов $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$: для $x=0,1$ – (25 –

27) ГПа, для $x=0,2$ – (29 – 31) ГПа, для $x=0,3$ – (27 – 29) ГПа, для $x=0,4$ – (25 – 27) ГПа. Изменения могут быть следствием фазовых переходов, связанных со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры. Проанализировано влияние состава материалов на их свойства. Сдвиг барических областей заметных изменений электрических свойств в сторону меньших давлений с ростом x от 0.3 до 0.6 в соединениях $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, при замене части атомов германия на атомы меди и мышьяка, которые обладают большими эффективными ионными радиусами, по сравнению с ионным радиусом германия, объясняется эффектом химического сжатия.

7. Установлено, что электропроводность и тангенс угла потерь в монокристаллических соединениях $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$ и Ag_3AsS_3 , являющихся ионными проводниками при атмосферном давлении, возрастают с увеличением давления от 10 до 30 ГПа. Вещественная часть адмиттанса и тангенс угла потерь возрастают с ростом давления по экспоненциальному закону. Проводимость прустита увеличивается на два порядка, проводимость соединения $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$ увеличивается всего в 2 раза, что может свидетельствовать о большем искажении кристаллической решетки и о более существенном увеличении числа носителей при увеличении давления в прустите, чем в соединении $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$, и о возрастающем вкладе в электропроводность электронной компоненты проводимости с увеличением давления.

8. Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на комплексное сопротивление, комплексную проводимость, тангенс угла потерь многокомпонентных стеклообразных смешанных электронно-ионных проводников $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$. На основании исследований импеданса и адмиттанса ячеек с изучаемыми материалами $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в широкой области частот переменного напряжения предложены простейшие аналоговые электротехнические схемы для описания поведения ячеек, проанализировано преобразование схем и изменение параметров их элементов с увеличением давления. На основе аналоговой модели предложена физическая модель

наблюдаемых барических зависимостей электрических свойств с точки зрения транспортных процессов в материалах, согласующаяся с ранее предложенными оценками транспортных характеристик изучаемых материалов при высоких давлениях. Особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

9. Показана возможность применения масштабирования для анализа экспериментальных данных при исследовании электрических характеристик аморфных материалов на переменном токе при высоких давлениях. Впервые при анализе влияния высоких давлений на электропроводность ионпроводящих стеклообразных материалов системы Ag-Ge-As-S применено масштабирование. Установлены барические области, в которых получены «основные кривые» и области существенных изменений и переходов к другой «основной кривой». В областях давлений, соответствующих одной «основной кривой», присущие спектральные особенности релаксации остаются в тех же пропорциях, и частотно-зависимая форма кривой релаксации качественно не искажается при изменении давления. В интервалах давлений, соответствующих переходам, наблюдаются существенные изменения в поведении комплексной электропроводности материалов, что согласуется с наблюдаемыми особенностями поведения других характеристик материалов при указанных давлениях.

10. Анализ влияния высоких давлений на электрические свойства перовскитоподобных оксидов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ позволил установить барические области существенных изменений в поведении исследуемых характеристик. Особенности в поведении свойств могут быть связаны с обратимыми изменениями кристаллической и электронной структуры, а также с межзеренными и внутризеренными эффектами в оксидной керамике, влияющими на транспортные свойства в установленных областях давлений. Проявляющийся эффект химического сжатия объясняет смещение интервала давлений заметного изменения в поведении электрических характеристик в ряду

соединений $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента, в сторону больших давлений.

11. Проведен анализ влияния высоких давлений на электросопротивление и магнитосопротивление материалов CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 в интервале давлений 10 – 50 ГПа при 300 К. Определены области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и магнитосопротивления материалов CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 .

- магнитосопротивление материалов CuInAsS_3 и CuInAsSe_3 отрицательно в области давлений 15-50 ГПа;
- установлена корреляция между особенностями электросопротивления и магнитосопротивления в областях давлений: (17-19, 28-32, 36-38) ГПа, (38-40) ГПа, (36-38) ГПа соответственно для CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 . Такие особенности могут быть связаны со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры;
- изовалентное замещение атомов серы (S) на селен (Se) в анионной подрешетке тетрагонального CuInAsS_3 приводит к сдвигу области существенных изменений в поведении электрических свойств в сторону более низких давлений. Изовалентное замещение атомов мышьяка (As) на сурьму (Sb) в тетрагональной решетке CuInAsS_3 приводит к сдвигу области изменения в поведении электрических свойств в сторону более низких давлений. Такие изменения областей возникновения структурных переходов могут быть объяснены химическим сжатием решетки;
- с увеличением индукции магнитного поля интервалы давлений, в которых наблюдаются особенности поведения магнитосопротивления материалов CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 , сдвигаются в сторону меньших давлений.

12. Изовалентная замена части атомов одного элемента на атомы другого элемента, при условии существенной разницы в атомных радиусах, может обеспечить необходимые изменения электрических, магнитоэлектрических, термоэлектрических свойств материалов в требуемых интервалах высоких

давлений. Использование эффекта химического сжатия позволяет управлять свойствами создаваемых материалов, обеспечивая их функционирование в необходимых интервалах давлений.

13. Разработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

14. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Исследованные соединения перспективны для использования в качестве среды в микромощных источниках тока в криоэлектронике, резистивных материалов с особыми свойствами, резисторов с зависящим от времени сопротивлением, материалов с высокими значениями термоэдс и термоэлектрической эффективности в широком интервале температур и давлений, материалов для чувствительных элементов датчиков по давлению. Особенности электрических свойств соединения $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ позволяют рекомендовать его в качестве термисторного материала для создания предохранительных устройств, срабатывающих при превышении предельно допустимого тока или напряжения в цепи в области невысоких напряжений и малых значений силы тока. Показано, что при воздействии высоких давлений на материал термоэдс зависит от времени, в течение которого действует приложенное давление. Материал перспективен для использования в качестве материалов для датчиков по давлению. Свойства материала CuInAsSe_3 позволяют высказать предложения по использованию его в качестве материала для датчиков по давлению и температуре. На основе полученных материалов с ионным переносом могут быть созданы источники тока для криогенной электроники, например, источники тока для джозефсоновских контактов на основе ВТСП.

Полученные сведения о релаксационных и электрофизических эффектах при компактировании методом высоких давлений нанокристаллических порошков диоксида циркония с модифицирующими добавками могут быть использованы

для разработки и развития технологий по получению высокотемпературных материалов с особыми свойствами. Выявленные закономерности изменения электрофизических характеристик диоксида циркония позволяют уточнить его фазовую диаграмму в области высоких давлений.

Метод импедансной спектроскопии при исследовании электрических характеристик материалов в условиях высоких давлений позволяет выявить области фазовых переходов и является чувствительным в том случае, когда другие методы не позволяют установить начало изменений в кристаллической или электронной структуре. Особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса в некоторых исследованных материалах при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	16
1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I и II этапах исследований	17
1.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе исследования.....	17
1.2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе исследования.....	20
2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований.....	24
2.1 Экспериментальные исследования третьего этапа работ.....	24
2.2 Подготовка статей и докладов на конференциях	29
2.3 Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций	30
2.4 Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке.....	30
3. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований	Ошибка! Закладка не определена.
3.1. Модели и методы исследования новых явлений, механизмов и закономерностей	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.1. Модели механизмов электропроводности в стеклообразных материалах с учетом моделей строения стекол	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.2. Фрагментарная модель строения стекол. Расчет ФРРА.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.3. Метод импедансной спектроскопии в исследовании динамики ионов. Оценка среднего квадрата отклонения ионов	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.4. Применение метода импедансной спектроскопии к изучению свойств материалов при высоких давлениях	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.4.1. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ при высоких давлениях.....	Ошибка! Закладка не определена.

3.1.4.2. Импедансная спектроскопия монокристаллов Ag_3AsS_3 и $5\text{CuCl}\cdot 3\text{RbCl}$ при высоких давлениях.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.4.3. Импедансная спектроскопия стеклообразных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ при высоких давлениях	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.5. Применение масштабирования для анализа экспериментальных данных при изучении транспортных свойств материалов при высоких давлениях	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.6. Использование эффекта химического сжатия при исследовании материалов при высоких давлениях	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.6.1. Влияние высоких давлений на электрические свойства соединений перовскитоподобных фаз высокого давления $\text{MCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$)	Ошибка! Закладка не определена.
3.1.6.2. Электросопротивление и магнитосопротивление многокомпонентных халькогенидов меди при давлениях до 50 ГПа	Ошибка! Закладка не определена.
3.2. Рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики	Ошибка! Закладка не определена.
3.3. Эффективность полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.4 Рекомендации по использованию результатов НИР при разработке научно-образовательных курсов.....	Ошибка! Закладка не определена.
4. Публикации результатов НИР	31
4.1. Заключение экспертной комиссии по открытому публикованию.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.2. Копии статей, опубликованных в журналах ВАК и зарубежных журналах	Ошибка! Закладка не определена.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
Список использованных источников	43

Введение

Задачами современного материаловедения является поиск и исследование новых классов соединений с особыми свойствами, перспективных для использования в качестве среды в микромощных источниках тока в криоэлектронике, резистивных материалов, функционирующих в широких интервалах температур и давлений, для создания на их основе эффективных датчиков тока, давления, времени и других устройств.

Анализ влияния высоких давлений (до 50 ГПа) и низких температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) новых синтезированных материалов, определение температурных и барических областей фазовых переходов в них, установление температурных и барических областей существования ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, позволяют выявить природу фазовых превращений и механизмы транспорта, разработать предложения по применению материалов.

Цель научно-исследовательской работы - обобщение и оценка результатов исследований по синтезу, аттестации и изучению электрофизических характеристик объемных поликристаллических, стеклокристаллических (квазиаморфных), монокристаллических, кристаллокерамических и аморфных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температур, разработка предложений по применению новых методов и моделей, касающихся определения и контроля физических параметров материалов в условиях меняющихся термодинамических характеристик, разработка рекомендаций по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I и II этапах исследований

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ - синтез и изучение многокомпонентных сложных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температуры и привлечение молодых специалистов и студентов к выполнению научно-исследовательских работ, связанных с синтезом и обработкой новых перспективных материалов при высоких давлениях в широком диапазоне температур.

Объектами исследования являются кристаллические и аморфно-кристаллические халькогениды на основе серебра и меди, нанокристаллический диоксид циркония (размер кристаллитов от 10 до 50 нм и макроскопический размер зерна 500 нм), оксиды редкоземельных элементов, пригодные для использования в широком диапазоне давлений и температур.

1.1. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе исследования

ЦЕЛЬ ПЕРВОГО ЭТАПА РАБОТЫ – анализ состояния заявленной проблемы, выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, экспериментальное изучение свойств сложных оксидов в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температуры.

В рамках первого этапа проведен аналитический обзор состояния заявленной проблемы, выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований, составлен план проведения экспериментальных исследований, приведены результаты экспериментальных исследований влияния термобарических условий на формирование керамик из диоксида циркония с различными типами стабилизирующих добавок, выявлены области их структурной стабильности, выяснено влияния размеров исходного порошка на свойства компактированного материала, изучена динамика протекания процессов при высоких давлениях.

Впервые проведены исследования электросопротивления образцов диоксида

циркония с различной дисперсностью при высоких давлениях, позволившие определить новые фазовые переходы в этом материале (или обнаружить метастабильные состояния).

1. Обнаружено, что при повышении давления в интервале 30-37,5 ГПа сопротивление всех образцов падает на 3-4 порядка. Очевидно, что это связано с известным фазовым переходом в орторомбическую фазу [1] при 30-35 ГПа.

Для нанокристаллических образцов на барических зависимостях сопротивления можно отметить максимумы при давлениях 40, 45 и 48 ГПа для 54, 12 и 10 нм, соответственно. Кроме того, в данных образцах при 44-48 ГПа также имели место максимумы энергий активации и R_0 , как при вводе, так и при выводе давления.

Данные особенности поведения позволяют допустить существование индуцированных давлением фазовых переходов при 40-42 ГПа и 45-48 ГПа.

Анализ приведенных выше эффектов указывает на изменение свойств стабилизированного диоксида циркония в интервалах давлений 40-44 ГПа и 45-48 ГПа, как в нанообразцах, так и в образцах с макроскопическим размером зерна, что подтверждает предположение о существовании структурных превращений в указанных интервалах давлений.

2. Впервые проведены исследования зависимостей электросопротивления образцов диоксида циркония от времени в области давлений фазового перехода при комнатной температуре.

Обнаружено закономерное изменение сопротивления со временем в зависимости от приложенного давления.

Получено, что временная зависимость электрического сопротивления имеет релаксационный характер и наиболее точно описывается экспоненциально спадающей функцией первого порядка. В области давлений около 44 ГПа при комнатной температуре наблюдается изменение знака экспоненциального коэффициента аппроксимирующей функции, что связывается с приближением к точке фазового перехода.

Во всех исследуемых образцах при давлении 44 – 45 ГПа наблюдаются

максимумы характерных времен релаксации. Полученные зависимости выявили закономерность увеличения характерных времен релаксации сопротивления при приближении к точке фазового перехода.

3. Впервые получены данные о влиянии размеров кристаллитов на электрофизические свойства исследуемого материала.

Показано, что давление фазового перехода при 30-37,5 ГПа зависит от размеров кристаллитов. При уменьшении размеров образцов понижается давление фазового перехода. Такая динамика наблюдается до размеров образца 10 нм, при котором давление перехода резко возрастает.

Можно предположить, что при достижении определенного значения размера нанокристалла, вклад поверхностной энергии в механизмы проводимости становится определяющим.

Исследовано влияние размеров кристаллитов на величину энергии активации E_a для нанокристаллических образцов. Получено, что при высоких давлениях величина энергии активации для стабилизированного диоксида циркония зависит от размеров кристаллитов. При уменьшении размеров значение энергии активации возрастает.

Обнаружено, что для различных размеров образцов значения величины характерных времен релаксации значительно отличаются, чем меньше размер кристаллита, тем больше время релаксации.

Полученные сведения о релаксационных и электрофизических эффектах при компактировании методом высоких давлений нанокристаллических порошков диоксида циркония с модифицирующими добавками могут быть использованы для разработки и развития технологий по получению высокотемпературных материалов с особыми свойствами.

Выявленные закономерности изменения электрофизических характеристик диоксида циркония позволяют уточнить его фазовую диаграмму в области высоких давлений.

Результаты НИР включены в читаемые курсы лекций: *Чистые вещества и монокристаллы, Техника физического эксперимента, Физика конденсированных*

сред, Физика и техника высоких давлений, Программирование задач реального времени, Свойства веществ при низких температурах, Физика и техника низких температур, Физика наноструктур, Магнитные свойства веществ при низких температурах. Разработаны темы лабораторных, курсовых, дипломных работ, а также направления работ аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

1.2. Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на II этапе исследования

ЦЕЛЬ ВТОРОГО ЭТАПА РАБОТЫ – синтез, аттестация и исследование электрофизических характеристик объемных поликристаллических, стеклокристаллических (квазиаморфных), монокристаллических, кристаллокерамических и аморфных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температур, создание пленочных структур для создания контактов к образцам изучаемых материалов. Исследование влияния термобарических условий на формирование керамик из оксидов с различными типами стабилизирующих добавок. Исследование электрофизических и релаксационных эффектов, возникающих при формировании новых кристаллических фаз.

В рамках второго этапа работ проведены синтез, аттестация и изучение свойств новых сложных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов. Исследовано влияние термобарических условий на формирование материалов, изучена динамика протекания процессов при высоких давлениях. Изучено влияние высоких давлений, частот, температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства материалов.

Наиболее важные результаты и выводы:

1. Разработаны методы синтеза новых сложных халькогенидов (подобраны температурный и барический режимы, установлено влияние

нестехиометрии, выбрана соответствующая газовая атмосфера). Впервые проведен синтез и аттестация кристаллоаморфных и аморфных селенидов $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$, сульфидов $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$, кристаллических соединений $(\text{InS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $(\text{InS})_{1-x}(\text{CuSbS}_2)_x$, $(\text{InSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$, $x=0.5$, $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{AgSbSe}_2)_x$, $x=0.3; 0.5; 0.7$.

2. Впервые изучены электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) синтезированных материалов в широкой области частот, температур и давлений, определены области существования в них фазовых переходов, существование ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, проанализировано влияние состава на область возникновения ионной проводимости и ее долю.
3. Проанализировано влияние условий получения и добавок на свойства сложных оксидов. Установлено, что при уменьшении доли кислорода и добавлении серы в соединении $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ наблюдается увеличение электропроводности на порядок, диэлектрическая проницаемость уменьшается в 5 раз и является типичной для полупроводников, температурная зависимость электропроводности характеризуется тремя участками с разными энергиями активации.
4. Впервые исследованы электрические свойства аморфных ионных проводников системы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ при высоких давлениях, оценены активационные объемы и механическая работа по перемещению иона в присутствии электрического поля, установлено наличие гистерезиса электрических характеристик при уменьшении давления.
5. Экспериментально установлен смешанный (электронно-ионный характер проводимости) материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ и $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$, являющихся твердыми электролитами с проводимостью по ионам серебра, и $(\text{InS})_{1-x}(\text{CuSbS}_2)_x$, $(\text{InS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x=0.5$, с проводимостью по ионам меди. Обнаружена зависимость ионной проводимости от частоты и электронной

проводимости от величины приложенного напряжения.

6. В материалах с ионным электропереносом установлены температурные интервалы возникновения ионной проводимости и оценена доля ионного компонента проводимости. В температурной области существования ионного переноса исследованы эффекты временной зависимости электропроводности и сопротивления при неизменной разности потенциалов.
7. Установлено, что соединение CuInAsSe_3 является материалом со структурой халькопирита, имеющим полупроводниковый характер зависимости электропроводности от температуры, проявляющим сегнетоэлектрические свойства. Определены области температур и давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств соединения CuInAsSe_3 . При комнатной температуре с увеличением давления в барическом интервале 34-37 ГПа сопротивление материала резко уменьшается и перестает зависеть от частоты приложенного напряжения при дальнейшем увеличении давления. Свойства соединения позволяют высказать предложения по использованию его в качестве материала для датчиков по давлению и температуре.
8. Исследованы электрические характеристики перовскитоподобных керамических оксидов и оксидов $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{S}_y$ в широкой области давлений, частот и температур. Определен тип проводимости в интервале температур 10-300 К, определены области давлений, в которых происходят существенные изменения свойств оксидов.
9. Особенности электрических свойств соединения $(\text{GeSe})_{0.05}(\text{CuAsSe}_2)_{0.95}$ позволяют рекомендовать его в качестве термисторного материала для создания предохранительных устройств, срабатывающих при превышении предельно допустимого тока или напряжения в цепи в области невысоких напряжений и малых значений силы тока. Показано, что при воздействии высоких давлений на материал термоэдаз зависит от времени, в течение

которого действует приложенное давление. Материал перспективен для использования в качестве материалов для датчиков по давлению.

10. В соединениях CuInS_2 и CuInSe_2 выявлены особенности в поведении электрических характеристик, термоэдс и магнитосопротивления, увеличение времен релаксации в области давлений 20-25 ГПа и 30-34 ГПа, которые могут быть связаны со структурными переходами и изменениями электронной структуры.

Результаты НИР включены в читаемые курсы лекций: *Чистые вещества и монокристаллы, Физика конденсированных сред, Физика и техника высоких давлений, Программирование задач реального времени, Свойства веществ при низких температурах, Физика и техника низких температур, Физика наноструктур, Магнитные свойства веществ при низких температурах*. По разработанным в рамках проекта темам выполнены и защищены курсовые и дипломные работы и проекты, определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта. К выполнению аналитических и расчетных этапов исследования свойств материалов при высоких давлениях привлечены школьники старших классов. Ведется подготовка двух докторских, четырех кандидатских, и трех магистерских диссертаций.

По материалам проведенных исследований опубликовано и отправлено в печать более 40 работ, результаты доложены на 14 международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах, семинарах и школах. Сделано, в том числе, аспирантами и магистрантами, 30 устных и стендовых докладов, в том числе, на Международной конференции по жидким и аморфным металлам LAM XIV (XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Italy, Rome, 11 - 16 July, 2010), на 48-й конференции Европейской группы по исследованиям в области высоких давлений (48th EHPRG, Uppsala, Sweden, July 25-29, 2010), 4-й Международной научно-технической конференции "Сенсорная электроника и микросистемные технологии (СЭМСТ-4, Украина, Одесса, 28 июня – 2 июля 2010) и др.

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

2. Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

2.1 Экспериментальные исследования третьего этапа работ

Экспериментальные исследования, осуществленные в рамках третьего этапа работ, посвящены изучению свойств новых синтезированных и аттестованных материалов, проведены с использованием современных экспериментальных установок и аппаратуры, высоковакуумного оборудования, камер высокого давления с наковальнями из искусственных алмазов «карбонадо», низкотемпературных прессов, обеспечивающих возможность изменения давления при фиксированной температуре образца в интервале 4.2 К – 400 К. Теоретический компонент работы представляет собой обобщение и обработку экспериментальных результатов на основании известных физических теорий и методов: теории линейного отклика, описывающей линейные диссипативные процессы, в которой формулы Кубо связывают макропараметры системы частиц (кинетические коэффициенты или коэффициенты переноса) с их микроскопическими характеристиками (с временными корреляционными функциями соответствующих потоков), теории перколяции, применяемой для описания процессов ионного транспорта в аморфных средах, реологических моделей и реологической простоты, учитывающей независимость спектральных особенностей релаксации от изменения внешних параметров, модель Уоррена при построении функций радиального распределения атомов и др.

Экспериментальные установки в составе камер высокого давления, низкотемпературных прессов с алмазными наковальнями, позволяющими реализовать статические сжатия мегабарного уровня, и обеспечивающие возможность измерения электрических свойств, термоэдс и магнитосопротивления, обеспечивали возможность исследовать динамику превращений. Высокие пластические деформации являются одним из методов

получения компактированных материалов с новыми характеристиками. К таким характеристикам относятся повышенная устойчивость к изменениям давления (температуры), появление новых кристаллических структур, сохраняющихся после снижения давления, возможность модифицирования величины ионного переноса.

Для описания ближнего и среднего порядка стеклообразных многокомпонентных синтезированных материалов предложено применение фрагментарной модели структуры стекол. Построены функции радиального распределения атомов аморфных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$.

Обобщены и проанализированы возможные модели и механизмы электропроводности в исследуемых соединениях с учетом строения материалов. Для описания процессов быстрого ионного переноса в стеклообразных халькогенидах серебра и меди предложены перколяционный и диффузионный механизмы ионного транспорта, описывающие высокую долю ионного переноса и низкие температуры начала заметного ионного переноса, и механизм коррелированного движения ионов при высоких частотах переменного электрического поля.

Динамика ионов в стеклообразных однородных халькогенидах серебра и меди исследована с применением метода импедансной спектроскопии. В случае исследуемых стеклообразных соединений – зависимость электропроводности от частоты имеет классический для аморфных ионных проводников вид:

$\sigma'(f) \approx \sigma_0(1 + (\frac{f}{f_0})^n) + Af$ [47]. Сделано предположение, что диффузия подвижных

ионов, при исследовании на постоянном токе или на малых частотах переменного тока, происходит по прыжковому механизму между хорошо определенными потенциальными минимумами в сетке стекла. При больших частотах движение ионов является коррелированным, и преобладающим становится колебательный тип движения ионов.

Проанализирована возможность применения теории линейного отклика (описывающей линейные диссипативные процессы) и модели сильного электролита к оценке микропараметров динамики ионов в халькогенидных

стеклообразных ионных проводниках. С помощью теории линейного отклика и формул Кубо, связывающих макропараметры системы частиц (кинетические коэффициенты или коэффициенты переноса) с их микроскопическими характеристиками (с временными корреляционными функциями соответствующих потоков), проведена оценка вклада ионного движения в частотно-зависимую проводимость, описываемого Фурье-преобразованием среднего квадрата отклонения ионов. С помощью обратного преобразования Фурье, примененного к комплексной проводимости, оцененной из эксперимента, вычислены значения средних квадратов отклонений, характеризующих движение ионов в стеклообразных материалах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в области частот 1-200 кГц. Экспериментально установлено, что электрические характеристики и микропараметры, характеризующие динамику ионов, значительно зависят от структуры ионных проводников.

Проанализированы возможности метода импедансной спектроскопии для изучения электрических свойств, измерение которых осуществляется непосредственно во время пластического деформирования, когда материал подвергается воздействию высоких статических давлений. В работе проанализированы методические особенности применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии для исследования материалов в диапазоне частот 1 Гц – 200 кГц в алмазных камерах высокого давления типа «закругленный конус – плоскость» при высоких давлениях 20 – 50 ГПа. Показана возможность применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии в новых условиях сверхвысоких давлений при использовании камер высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость»; проведены систематические исследования полного комплексного сопротивления многокомпонентных сульфидов и селенидов меди и серебра, сложных галогенидов и оксидов; показано, что электрофизические свойства при высоких давлениях коррелируют с данными исследований термоэдс и электропроводности этих материалов на постоянном токе. Метод дает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

Влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на электрические свойства электронно-ионных проводников $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$, исследовано методом импедансной спектроскопии. Установлены области давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств материалов $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$. Проанализировано влияние состава материалов на их свойства.

Установлено, что электропроводность и тангенс угла потерь в монокристаллических соединениях $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$ и Ag_3AsS_3 , являющихся ионными проводниками при атмосферном давлении, возрастают с увеличением давления от 10 до 30 ГПа. Вещественная часть адмиттанса и тангенс угла потерь возрастают с ростом давления по экспоненциальному закону.

Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на комплексное сопротивление, комплексную проводимость, тангенс угла потерь многокомпонентных стеклообразных смешанных электронно-ионных проводников $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$. На основании исследований импеданса и адмиттанса ячеек с изучаемыми материалами $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в широкой области частот переменного напряжения предложены простейшие аналоговые электротехнические схемы для описания поведения ячеек, проанализировано преобразование схем и изменение параметров их элементов с увеличением давления. На основе аналоговой модели предложена физическая модель наблюдаемых барических зависимостей электрических свойств с точки зрения транспортных процессов в материалах, согласующаяся с ранее предложенными оценками транспортных характеристик изучаемых материалов при высоких давлениях. Особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

Впервые при анализе влияния высоких давлений на электропроводность ионпроводящих стеклообразных материалов применено масштабирование. Многие динамические процессы в неупорядоченных материалах проявляют, как

это часто называют, термореологическую простоту (thermorheological simplicity), известную как температурно - временную суперпозицию. Это означает, что, хотя характеристическая шкала частоты или времени, которые управляют процессом, могут меняться с температурой, присущие спектральные особенности релаксации остаются в тех же пропорциях. Следовательно, частотно-зависимая форма кривой релаксации качественно не искажается при изменении температуры, а только смещаются пики или особенности относительно характеристической частоты или характеристического времени. Обобщение подхода термореологической простоты при исследовании аморфных материалов к ситуации изменяющегося давления, а не температуры, дает возможность применения масштабирования для анализа экспериментальных данных при исследовании электрических характеристик аморфных материалов на переменном токе при высоких давлениях. Установлены барические области, в которых получены «основные кривые», характеризующие неизменное окружение ионов, и барические области изменения этих окружений, при исследовании стеклообразных материалов системы Ag-Ge-As-S. В этих интервалах давлений наблюдаются существенные изменения в поведении комплексной электропроводности материалов. Оцененные барические области согласуются с особенностями поведения других характеристик материалов при указанных давлениях.

Анализ влияния высоких давлений на электрические свойства перовскитоподобных оксидов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ позволил установить барические области существенных изменений в поведении исследуемых характеристик. Особенности в поведении свойств могут быть связаны с обратимыми изменениями кристаллической и электронной структуры, а также с межзеренными и внутризеренными эффектами в оксидной керамике, влияющими на транспортные свойства в установленных областях давлений. Проявляющийся эффект химического сжатия объясняет смещение интервала давлений заметного изменения в поведении электрических характеристик в ряду соединений $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента, в сторону больших давлений.

Проведен анализ влияния высоких давлений на электросопротивление и магнитосопротивление материалов CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 в интервале давлений 10 – 50 ГПа при 300 К. Определены области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и магнитосопротивления материалов CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 . Установлено, что с увеличением индукции магнитного поля интервалы давлений, в которых наблюдаются особенности поведения магнитосопротивления, сдвигаются в сторону меньших давлений.

Проанализирована возможность использования эффекта химического сжатия с целью управлять свойствами создаваемых материалов, обеспечивая их функционирование в необходимых интервалах давлений.

2.2 Подготовка статей и докладов на конференциях

По материалам проведенных исследований опубликовано и отправлено в печать более 20 работ, результаты доложены на 6 международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах. Сделано, в том числе, аспирантами и магистрантами, 10 устных и стендовых докладов, в том числе, на XI Всероссийской Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 15 -18 ноября, 2010, на XII Международной конференции Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011), Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011г, Первом междисциплинарном, международном симпозиуме "Свойства веществ при высоких давлениях и температурах. Физика, геология, механика, химия" (PSHP&T-2011), 13-17 июня 2011 Ростов-на-Дону - п. Лоо, и др. По доложенным на международных конференциях материалам, в соответствии с решением программных комитетов о рекомендации к публикации, опубликовано 5 статей (с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы) в международных журналах и журналах, определенных ВАК.

2.3 Включение результатов НИР в читаемые курсы лекций

Результаты НИР включены в читаемые курсы лекций, разработаны и подготовлены новые лабораторные работы и учебные стенды по следующим спецкурсам: *Чистые вещества и монокристаллы, Физика конденсированных сред, Техника физического эксперимента, Физика и техника высоких давлений, Моделирование физических процессов, Свойства веществ при низких температурах, Физика и техника низких температур, Физика наноструктур, Магнитные свойства веществ при низких температурах*. По разработанным в рамках проекта темам выполнены и защищены курсовые и дипломные работы и проекты, магистерские диссертации, определены направления работ магистрантов и аспирантов, принимающих участие в выполнении проекта.

2.4 Привлечение школьников и студентов младших курсов к НИР с целью закрепления молодежи в науке

К выполнению аналитических и расчетных этапов исследования материалов при высоких давлениях привлечены школьники старших классов.

Магистрант первого года обучения Устинова И.С. явилась дипломантом и получила поощрительную премию за научную студенческую работу, приняв участие в XIII Областном конкурсе «Научный олимп» (см. Приложение).

По разработанным в рамках проекта темам защищены кандидатская диссертация, три магистерских диссертации, 3 диплома, 6 курсовых работ, ведется подготовка двух докторских и трех кандидатских диссертаций.

4. Публикации результатов НИР

По материалам проведенных исследований опубликовано и отправлено в печать более 20 работ, результаты доложены на 6 международных и Всероссийских конференциях и симпозиумах. Сделано, в том числе, аспирантами и магистрантами, 10 устных и стендовых докладов, в том числе, на XI Всероссийской Молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 15 -18 ноября, 2010, на XII Международной конференции Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011), Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011г, Первом междисциплинарном, международном симпозиуме "Свойства веществ при высоких давлениях и температурах. Физика, геология, механика, химия" (PSHP&T-2011), 13-17 июня 2011 Ростов-на-Дону - п. Лоо, и др.

Опубликовано и принято к печати (прошли рецензирование и находятся в печати):

- Статьи в реферируемых и зарубежных журналах (заключения экспертной комиссии и копии статей с ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы приведены в пунктах 4.1 и 4.2 соответственно):
1. Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. Особенности электрических свойств CuInAsSe_3 при высоких давлениях и низких температурах // Sensor Electronics and Microsystem Technologies» («SEMST»). Сенсорная электроника и микросистемные технологии (СЭМСТ), 2010, Vol.1(7)№4, С.52-56, цветные рис. С. 89-90.
 2. Nina Melnikova , Ahmedbek Mollaev, Olga Kheifets, Luiza Saypulaeva, Peter Hohlachev, Abdulabek Alibekov, Alexey Filippov, Alexey Babushkin and Kirill Kurochka. Effects of pressure and temperature on properties of electronic-ionic conductors $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$ // Azerbaijan Journal of Physics (AJP), 2010, №12, P. 37-41.

3. Nina Melnikova , Ahmedbek Mollaev, Olga Kheifets, Luiza Saypulaeva, Fazil Gabibov, Abdulabek Alibekov, Alexey Babushkin and Kirill Kurochka. Electrical and photoelectrical properties of multi-component copper chalcogenides CuSnAsSe_3 , CuInAsSe_3 and CuInAsS_3 // Azerbaijan Journal of Physics (AJP), 2010, №12, P. 42-45.
4. N. Melnikova, O. Kheifets, A. Babushkin and G Sukhanova Transport properties of amorphous chalcogenides in the system Cu-Ag-Ge-As-Se in a broad range of temperatures and pressures // EPJ (European Physics Journal), Web of Conferences 15 03004 (2011). Журнал размещен в открытом доступе на сайте <http://www.epj-conferences.org> или <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/20111503004>
5. Н.В. Мельникова, Н.И. Кадырова, А.В. Тебенков, И.С. Устинова, Ю.Г. Зайнулин, А.Н. Бабушкин. Электрические свойства перовскитоподобной фазы $\text{CaCoCu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}$ при давлениях до 50 ГПа. Известия РАН. Серия физическая, 2011, т. 75, № 8, С. 1177-1179.
6. Mattias Mases, Shujie You, Samuel T. Weir, William J. Evans, Yana Volkova, Alexander Tebenkov, Alexey N. Babushkin, Yogesh K. Vohra, G. Samudrala and Alexander V. Soldatov. In situ electrical conductivity and Raman study of C_{60} tetragonal polymer at high pressures up to 30 ГПа. PHYSICA STATUS SOLIDI (B), Volume 247, Issue 11-12, December 2010, Pages: 3068–3071.
7. Н. И. Кадырова, Ю. Г. Зайнулин, А.П. Тютюнник, Н.В. Мельникова, И.С. Устинова, А.В. Королев. Синтез и свойства фазы высокого давления $\text{Tm}_x\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. Известия РАН. Серия физическая, 2011, т. 75, № 5, С. 1-3.
8. Н. И. Кадырова, Ю. Г. Зайнулин, Г. С. Захарова, А. П. Тютюнник, Н. В. Мельникова. Синтез и свойства фазы высокого давления $\text{CaCu}_2\text{CoV}_4\text{O}_{12}$. Журнал Неорганической Химии (ЖНХ), 2011, том 56, № 9, С. 1–6.
9. И.В. Суханов, Г.В. Суханова. Релаксационные процессы в армко - железе при давлениях 10 — 40 ГПа. Научно – технический вестник Поволжья, 2011, №1 С. 34-37. Журнал размещен в открытом доступе на сайте www.ntvp.ru

- Статьи в электронных, зарегистрированных Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор), журналах:

10. Н. И. Кадырова, Ю. Г. Зайнулин, А. П. Тютюнник, Н. В. Мельникова, И. С. Устинова, А. В. Королев. Синтез и свойства фазы высокого давления $Tm_xCu_3V_4O_{12}$. Электронный журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы» (ISSN 2073-0373), 2011, №2, 4 (http://ptosnm.ru/_files/Moduls/catalog/items/T_catalog_items_F_download_I_630_v1.pdf).

- Статьи в сборниках трудов:

11. Н. В. Мельникова, А. Н. Бабушкин, О. Л. Хейфец, О. В. Мерзлякова. Влияние высоких давлений на электрические свойства ионных полупроводников $Cu_{1-x}Ag_xGeAsSe_3$. Сб трудов Международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах", 21-23 ноября 2010 г., Махачкала, С. 485-488.

12. Н. В. Мельникова, А. Ю. Моллаев, О. Л. Хейфец, Л. А. Сайпулаева, Ф. С. Габибов, А. Г. Алибеков, А. Н. Бабушкин, К. В. Курочка. Фотоэлектрические и электрические свойства четырехкомпонентных халькогенидов меди. Сб трудов Международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах", 21-23 ноября 2010 г., Махачкала, С. 477-480.

13. Н. В. Мельникова, А. Ю. Моллаев, О. Л. Хейфец, Л. А. Сайпулаева, П. П. Хохлачев, А. Г. Алибеков, А. Л. Филиппов, А. Н. Бабушкин. Электрические свойства электронно-ионных проводников $(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ в широкой области температур и давлений. Сб трудов Международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах", 21-23 ноября 2010 г., Махачкала, С. 481-484.

14. Н. В. Мельникова, А. Н. Бабушкин. Импедансная спектроскопия стеклообразных материалов $Cu_{1-x}Ag_xGeAsSe_3$ при высоких давлениях.

Материалы XII Международной конференции Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011) Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011г., Т.2, С. 256-259.

• Тезисы в сборниках трудов конференций:

15. Курочка К.В., Мельникова Н.В. Температурные зависимости электрических свойств стеклообразного $\text{GeSe}_{0.05}\text{CuAsSe}_{2.95}$. Тезисы докладов XI Всероссийской Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 15 -18 ноября, 2010, С. 97.
16. Устинова И.С., Мельникова Н.В., Кадырова Н.И., Зайнулин Ю.Г. Влияние низких температур и высоких давлений на электрические свойства новых перовскитоподобных фаз $\text{CaM}\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$). Тезисы докладов XI Всероссийской Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 15 - 18 ноября, 2010, С. 105.
17. Melnikova N.V., Zadvornykh I.V. Influence of the composition and the temperature on dynamics of ions in chalcogenide glasses // Book of abstracts of XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2011, P. 142.
18. Kadyrova N.I., Melnikova N.V., Ustinova I.S., Zaynulin Yu.G., Babushkin A.N. Electrical properties of the new high pressure perovskite-like phase $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ Book of abstracts of XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2011, P. 145-146.
19. Устинова И.С. Синтез и электрические свойства фаз высокого давления $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$. XIII Областной конкурс студенческих научно-исследовательских работ «Научный Олимп». Тезисы студенческих научных работ. Направление «Естественные науки», Екатеринбург, Издательство Уральского университета, 2010, С. 27-28.
20. Tikhomirova G.V., Tebenkov A.V., Volkova Ya.Yu., Babushkin A.N. Conductivity and magnetoresistance of ammonium iodide at high pressures.

glasses // Book of abstracts of XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2011, P. 143.

21. Volkova Ya.Yu., Puntus S.V., Babushkin A.N. Electrical conductivity of carbon nanotubes under high pressure // Book of abstracts of XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2011, P. 144.

22. Суханова Г.В., Суханов И.В. Влияние высокого давления на термоэлектрические свойства металлов (Pt, Fe, Pb, Ni, V). // Тезисы докладов XI Всероссийской Молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-11), Екатеринбург, 15 -18 ноября, 2010, С. 82.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены обобщение и оценка результатов исследований по разработке режимов синтеза, аттестации и изучению электрофизических характеристик материалов, обладающих ионной проводимостью в условиях высоких давлений и низких температур, монокристаллических, кристаллокерамических и аморфных материалов на основе многокомпонентных халькогенидов серебра и меди и сложных оксидов, в экстремальных условиях высоких давлений и высоких скоростей изменения температур, разработаны предложения по применению новых методов и моделей, касающихся определения и контролирования физических характеристик материалов в условиях меняющихся термодинамических параметров.

Проанализированы возможности метода импедансной спектроскопии для изучения электрических свойств, измерение которых осуществляется непосредственно во время пластического деформирования, когда материал подвергается воздействию высоких статических давлений. Метод дает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

Проведен анализ влияния высоких давлений и низких температур на электрические, термоэлектрические, магнитоэлектрические свойства (электропроводность, комплексное сопротивление, термоэдс, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, магнитосопротивление) синтезированных материалов в широкой области частот, температур и давлений, определены температурные и барические области существования в них фазовых переходов, существование ионной проводимости, сегнетоэлектрических свойств, проанализировано влияние состава на область возникновения ионной проводимости и ее долю.

Наиболее важные результаты и выводы:

1. Обобщены и проанализированы возможные модели и механизмы электропроводности в исследуемых соединениях с учетом строения материалов. Предложены перколяционный и диффузионный механизмы ионного транспорта, описывающие высокую долю ионного переноса и низкие температуры начала заметного ионного переноса в стеклообразных халькогенидах серебра и меди. Для описания процессов быстрого ионного переноса в однородных аморфных проводниках предложен механизм коррелированного движения ионов при высоких частотах переменного электрического поля.
2. Для описания ближнего и среднего порядка стеклообразных многокомпонентных синтезированных материалов предложено применение фрагментарной модели структуры стекол. Построены функции радиального распределения атомов аморфных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$. Из анализа функции радиального распределения атомов оценены числа ближайших соседей, составляющие для материала $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{0.9}\text{GeAsSe}_3$, $n_1 \sim 2.6$ и $n_2 \sim 7.5$ для первой и второй координационных сфер соответственно. Такие величины координационных чисел могут свидетельствовать об образовании структурных единиц MSe_z , где $\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}$; $z=3-4$, которые связываются в цепи или образуют планарные структуры или туннели, обеспечивающие возможность движения ионов M^+ .
3. Динамика ионов в стеклообразных однородных халькогенидах серебра и меди исследована с применением метода импедансной спектроскопии. В случае исследуемых стеклообразных соединений – зависимость электропроводности от частоты имеет классический для аморфных ионных проводников вид:
$$\sigma'(f) \approx \sigma_0 \left(1 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^n\right) + Af.$$
 Сделано предположение, что диффузия подвижных ионов, при исследовании на постоянном токе или на малых частотах переменного тока, происходит по прыжковому механизму между хорошо определенными потенциальными минимумами в сетке стекла. При больших частотах, т.е. на малых промежутках времени, в стеклообразных материалах движение ионов

является коррелированным, представляя собой лишь попытки ионов сдвинуться с места, и преобладающим становится колебательный тип движения ионов.

4. Проанализирована возможность применения теории линейного отклика (описывающей линейные диссипативные процессы) и модели сильного электролита к оценке микропараметров динамики ионов в халькогенидных стеклообразных ионных проводниках. С помощью теории линейного отклика и формул Кубо, связывающих макропараметры системы частиц (кинетические коэффициенты или коэффициенты переноса) с их микроскопическими характеристиками (с временными корреляционными функциями соответствующих потоков), проведена оценка вклада ионного движения в частотно-зависимую проводимость, описываемого Фурье-преобразованием среднего квадрата отклонения ионов. С помощью обратного преобразования Фурье, примененного к комплексной проводимости, оцененной из эксперимента, вычислены значения средних квадратов отклонений, характеризующих движение ионов в стеклообразных материалах $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в области частот 1-200 кГц. Показано, что при частотах электрического поля 4-200 кГц движение - квазиброуновское. Движение ионов является коррелированным в масштабах времени, меньших, чем 10^{-7} с. Экспериментально установлено, что электрические характеристики и микропараметры, характеризующие динамику ионов, значительно зависят от структуры ионных проводников.

5. Проанализированы возможности метода импедансной спектроскопии для изучения электрических свойств, измерение которых осуществляется непосредственно во время пластического деформирования, когда материал подвергается воздействию высоких статических давлений. В работе проанализированы особенности применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии для исследования материалов в диапазоне частот 1 Гц – 200 кГц в алмазных камерах высокого давления типа «закругленный конус – плоскость» при высоких давлениях до 50 ГПа. Показана возможность применения метода импедансной диэлектрической спектроскопии в новых условиях сверхвысоких давлений при использовании камер высокого давления с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость»; проведены систематические исследования полного комплексного сопротивления многокомпонентных сульфидов и селенидов меди и серебра, сложных

галогенидов и оксидов; показано, что электрофизические свойства при высоких давлениях коррелируют с данными исследований термоэдс и электропроводности этих материалов на постоянном токе. Метод дает возможность исследования влияния высоких пластических деформаций не только на возникновение новых структурных состояний, но и на динамику этих превращений.

6. Влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на электрические свойства электронно-ионных проводников $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$, исследовано методом импедансной спектроскопии. Установлены области давлений, в которых происходят существенные изменения в поведении электрических свойств материалов $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, $x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6$: для $x=0,1$ – (25 – 27) ГПа, для $x=0,2$ – (29 – 31) ГПа, для $x=0,3$ – (27 – 29) ГПа, для $x=0,4$ – (25 – 27) ГПа. Изменения могут быть следствием фазовых переходов, связанных со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры. Проанализировано влияние состава материалов на их свойства. Сдвиг барических областей заметных изменений электрических свойств в сторону меньших давлений с ростом x от 0.3 до 0.6 в соединениях $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsS}_2)_x$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии, при замене части атомов германия на атомы меди и мышьяка, которые обладают большими эффективными ионными радиусами, по сравнению с ионным радиусом германия, объясняется эффектом химического сжатия.

7. Установлено, что электропроводность и тангенс угла потерь в монокристаллических соединениях $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$ и Ag_3AsS_3 , являющихся ионными проводниками при атмосферном давлении, возрастают с увеличением давления от 10 до 30 ГПа. Вещественная часть адмиттанса и тангенс угла потерь возрастают с ростом давления по экспоненциальному закону. Проводимость прустита увеличивается на два порядка, проводимость соединения $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$ увеличивается всего в 2 раза, что может свидетельствовать о большем искажении кристаллической решетки и о более существенном увеличении числа носителей при увеличении давления в прустите, чем в соединении $5\text{CuCl} \cdot 3\text{RbCl}$, и о

возрастающем вкладе в электропроводность электронной компоненты проводимости с увеличением давления.

8. Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние высоких давлений (до 50 ГПа) на комплексное сопротивление, комплексную проводимость, тангенс угла потерь многокомпонентных стеклообразных смешанных электронно-ионных проводников $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$. На основании исследований импеданса и адмиттанса ячеек с изучаемыми материалами $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ в широкой области частот переменного напряжения предложены простейшие аналоговые электротехнические схемы для описания поведения ячеек, проанализировано преобразование схем и изменение параметров их элементов с увеличением давления. На основе аналоговой модели предложена физическая модель наблюдаемых барических зависимостей электрических свойств с точки зрения транспортных процессов в материалах, согласующаяся с ранее предложенными оценками транспортных характеристик изучаемых материалов при высоких давлениях. Особенности поведения вещественной и мнимой частей импеданса при увеличении давления могут быть использованы в качестве физической основы для создания новых способов определения величины давления.

9. Показана возможность применения масштабирования для анализа экспериментальных данных при исследовании электрических характеристик аморфных материалов на переменном токе при высоких давлениях. Впервые при анализе влияния высоких давлений на электропроводность ионпроводящих стеклообразных материалов системы Ag-Ge-As-S применено масштабирование. Установлены барические области, в которых получены «основные кривые» и области существенных изменений и переходов к другой «основной кривой». В областях давлений, соответствующих одной «основной кривой», присущие спектральные особенности релаксации остаются в тех же пропорциях, и частотно-зависимая форма кривой релаксации качественно не искажается при изменении давления. В интервалах давлений, соответствующих переходам, наблюдаются существенные изменения в поведении комплексной электропроводности

материалов, что согласуется с наблюдаемыми особенностями поведения других характеристик материалов при указанных давлениях.

10. Анализ влияния высоких давлений на электрические свойства перовскитоподобных оксидов $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ позволил установить барические области существенных изменений в поведении исследуемых характеристик. Особенности в поведении свойств могут быть связаны с обратимыми изменениями кристаллической и электронной структуры, а также с межзеренными и внутризеренными эффектами в оксидной керамике, влияющими на транспортные свойства в установленных областях давлений. Проявляющийся эффект химического сжатия объясняет смещение интервала давлений заметного изменения в поведении электрических характеристик в ряду соединений $\text{Gd}_{0.7}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, $\text{Er}_{0.73}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Tm}_{0.75}\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$, с уменьшением ионного радиуса редкоземельного элемента, в сторону больших давлений.

11. Проведен анализ влияния высоких давлений на электросопротивление и магнитосопротивление материалов CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 в интервале давлений (10 – 50) ГПа при 300 К. Определены области давлений, в которых наблюдаются существенные изменения в поведении электрических характеристик и магнитосопротивления материалов CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 .

- магнитосопротивление материалов CuInAsS_3 и CuInAsSe_3 отрицательно в области давлений 15-50 ГПа.
- установлена корреляция между особенностями электросопротивления и магнитосопротивления в областях давлений: (17-19, 28-32, 36-38) ГПа, (38-40) ГПа, (36-38) ГПа соответственно для CuInSbS_3 , CuInAsS_3 , CuInAsSe_3 . Такие особенности могут быть связаны со структурными изменениями кристаллической решетки и изменением электронной структуры.
- изовалентное замещение атомов серы (S) на селен (Se) в анионной подрешетке тетрагонального CuInAsS_3 приводит к сдвигу области существенных изменений в поведении электрических свойств в сторону более низких давлений. Изовалентное замещение атомов мышьяка (As) на

сурьму (Sb) в тетрагональной решетке CuInAsS_3 приводит к сдвигу области изменения в поведении электрических свойств в сторону более низких давлений. Такие изменения областей возникновения структурных переходов могут быть объяснены химическим сжатием решетки.

- с увеличением индукции магнитного поля интервалы давлений, в которых наблюдаются особенности поведения магнитосопротивления, сдвигаются в сторону меньших давлений.

12. Изовалентная замена части атомов одного элемента на атомы другого элемента, при условии существенной разницы в атомных радиусах, может обеспечить необходимые изменения электрических, магнитоэлектрических, термоэлектрических свойств материалов в требуемых интервалах высоких давлений. Использование эффекта химического сжатия позволяет управлять свойствами создаваемых материалов, обеспечивая их функционирование в необходимых интервалах давлений.

13. Разработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

14. Разработаны рекомендации по использованию результатов НИР при подготовке научно-образовательных курсов.

Полученные результаты исследований полностью соответствуют поставленным задачам и срокам реализации, указанным в календарном плане.

Список использованных источников

1. Leger J.M., Tomaszewski P.E., Atouf A., Pereira A.S., Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure // Phys. Rev. B 47, № 21, 1993, P. 14075-14083.
2. Иоффе А.Ф. Физика кристаллов. М.Л.: 1945. 424с.
3. Френкель Я.М. Кинетическая теория жидкостей. М.Л. 1945.424с.
4. Соколов И.А., Борисова З.У. О природе проводимости металлосодержащих халькогенидных стекол // Физика и химия стекла, 1985.Т.П, .№3. С.304-310.
5. Ingram M.D., Mackenzie M.A., Muller W., Torque M. Cluster and path ways: a new approach to ion migration in glass//Solid State Ionics. 1988. V. 28-30. P. 677-680.
6. Ingram M.D., Mackenzie M.A., Muller W., Torque M. Structural granularity and ionic conduction mechanism in glass//Solid State Ionics. 1990. V. 40-41. P. 671-675.
7. Ingram M.D. Relaxation processes in ionically conducting glasses//Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131-133. P. 955-960.
8. Greaves G.N. EXAFS and structure of glass//J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 71. P. 203-211.
9. Ingram M.D. Ionic conductivity and glass structure//Phil. Mag. B. 1989. V. 60. №6. P. 729-740
- 10..Kamitsos E.I., Kapoutsis J.A., Kryssikos G.D., Taillades G., Pradel A., Ribes M. Structure and optical conductivity of silver thiogermanate glasses // J. Solid State Chem. 112 (1994) 255-261.
11. Klaus Funke, Radha D. Banhatti. Ionic motion in materials with disordered structures. //Solid State Ionics 177, 2006, P. 1551–1557.
- 12.Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids. I. Shortrange order in chalcogenide alloys // J. Non-Cryst. Solids. 1979. v.34. N2. P.153-181.

13. Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids. II. Medium range order in chalcogenide alloys and a-Si(Ge) // J. Non-Cryst. Solids. 1981.V.43. N1. P. 37-77.
14. Алейникова К.Б., Лесовой М.В., Перин Ю.Н. Фрагментарная модель структуры аморфных пленок многокомпонентных полупроводников. Доклады РАН, Физическая химия. 1993, Т. 329, №3, С. 308-310.
15. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов. Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2005, Т. 71, №4, С. 27-31.
16. Bunde A., Ingram M.D., Maass P. The dynamic structure model for ion transport in glasses//J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172-174. P. 1222-1231.
17. Armin Bunde, Malcolm D. Ingram and Stefanie Russ. A new interpretation of the dynamic structure model of ion transport in molten and solid glasses. Phys. Chem. Chem. Phys. , 2004, 6, P. 3663–3668.
18. Bychkov E., Price D.L. Neutron diffraction studies of $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ glasses in the percolation and modifier-controlled domains. Solid State Ionics 136–137 (2000) 1041–1048.
19. Elliott S.R. Frequency-dependent conductivity in ionic glasses: a possible model // Solid State Ionics. 1988. V. 27. P. 131-149.
20. Мюллер Р.Л., Электропроводность стеклообразных веществ: Сб.трудов. Л.: изд-во ЛГУ. 1968. 251 с.
21. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. О ионной проводимости щелочных алюмосиликатных стекол // ЖПХ. 1963. Т. 36. № 6. С. 1192-1199.
22. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. О природе электропроводности натриевых алюмосиликатных стекол/В кн.: Электрические свойства и строение стекла. Л.: изд-во ЛГУ. 1964. С. 51-54.
23. Aral K., Kumata K., Kadota M. Et al. Pressure effects on electrical conduction in glasses // Non-Cryst.Solids. 1973/74. V. 13. № 1. P. 131-139.
24. Minami T. Fast ion conducting glasses //J. Non-Cryst. Solids. 1985. V. 73. P. 273-284.

25. Gimmet G. Percolation. Berlin.: Springer-Verlag. 1999. 444 p.. Соколов И.А. Размерность и другие геометрические показатели в теории протекания // Успехи физ.наук. 1986, Т. 150. № 2. С.221-255.
26. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. 1991.. 136 с.
27. Малиновский В.К., Попова В.А., Суровцев Н.В. Стеклообразные диэлектрики: структура, свойства, явления переноса. Материалы XII Международной конференции Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011) Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011г., Т.1, С. 13-16.
28. Гудаев О.А., Малиновский В.К. Проводимость неупорядоченных сред с сильными пространственными флуктуациями подвижности. // Автометрия, научный журнал СО РАН, 1992, №5, С.35-42.
29. Гудаев О.А., Малиновский В.К. Универсальные закономерности транспорта заряженных носителей в неупорядоченных материалах. // Физика и химия стекла, 2000, Т.26, №4, С. 522-534.
30. Алейникова К.Б. , Зинченко Е. Н., Лесовой М. В. Идентификация фаз в тонких аморфных пленках фосфидов цинка // Кристаллография. — 2007. Т. 52. № 2. С. 354—358.
31. Алейникова К. Б., Змейкин А. А. Фрагментарная модель и атомная структура аморфного сплава $Al_{83}Ni_{10}La_7$ // Вестник ВГУ, серия: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. 2009. № 1. С.5-9.
32. Полухин В.А., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Структура и атомная динамика в конденсированных металлах. // Учебное пособие, Екатеринбург, Уральский государственный технический университет,. 2009.
33. International Tables for Crystallography.// Editor Prince E. Vol. C. 2004.
34. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел// «Высшая школа», М., 1980.
35. Лашко А.С. Рентгенографическое исследование структуры некоторых жидких металлических систем // Журнал физической химии, 1959, Т. 33, №8, С. 1730-1738.

36. Liang K.S. Structural studies of glassy CuAsSe₂ and Cu-As₂Se₃ alloys // Physical review B. 1974. Vol. 10, №4. C. 1528- 1538.
37. Bychkov E., Price D.L., Benmore C.J., Hannon A.C. Ion transport regimes in chalcogenide and chalcogen halide glasses: from the host to the cation-related network connectivity.// Solid State Ionics 2002 Tom.154– 155. C. 349– 359.
38. Ishii T., Site-Blocking Effects on Hopping Conduction // Prog.Theor.Phys. 75 (1986) 765-773.
39. Habasaki J. and Hiwatari Y., Molecular dynamics study of single and mixed alkali metasilicate - Spatial and temporal characterization of the dynamics in the supercooled liquid and glassy states // Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 307/310, 930-938.
40. Vogel M., Complex lithium dynamics in simulated LiPO₃ glass studied by means of multitime correlation functions // Physical Review B V. 68, 2003, №18, P. 184301-184311.
41. Adams S. and J. Swenson J., Structure-conductivity correlation in reverse Monte Carlo models of single and mixed alkali glasses // Solid State Ionics, 2004, 175, P. 665-669.
42. Michisuke Kobayashi, Tsutomu Tomari, Fumio Tachibana, and Hideo Okazaki Jump frequency of silver ions for diffusion in α -Ag₂Te // Phys. Rev., 1989, B 40, P. 9552-9557.
43. Okazaki H., Tachibana F.. A cooperative motion of cations in α -Ag₂Te // Solid State Ionics Volumes 40-41, Part 1, August 1990, P. 171-174.
44. Yokota I., J. Phys. Soc. Jpn. 21 (1966) 420-428.
45. Wang J.C. and D. F. Pickett Jr., J.Chem.Phys. 65 (1976) 5378
46. Okazaki H. J. Phys. Soc. Jpn. 43 (1977) 213.
- 47.. Sidebottom D. L. Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling. Reviews of modern physics, 2009, V.81, P.999-1014.
48. Funke K., Jump Relaxation in Solid Electrolytes // Prog. Solid State Chem. 22, 1993, 111-195.

49. Roling B., Happe A., Funke K., and M. D. Ingram. Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses // *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, P. 2160-2163.
50. Roling B., *Solid State Ionics* 105, 185, 1998.
51. Ghosh A. and M. Sural, *Europhys. Lett.* 47, 688 ~1999
52. Dyre J. C., *J. Appl. Phys.* 64, 2456 ~1988
53. Dyre J. C., *J. Non-Cryst. Solids* 153, 219 ~1991
54. Dyre J. C. and T. B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.* 72, 873 ~2000.
55. Bernhard Roling. Hopping dynamics of ions and polarons in disordered materials: On the potential of nonlinear conductivity spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, Vol. 117, No. 3, 2002, P. 1320-1327.
56. Lacharme J. P. and J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids* 27, 381 ~1978!. 24.
57. Hyde J. M. and M. Tomozawa, *Phys. Chem. Glasses* 27, 147 ~1986 25
58. Barton J. L., *J. Non-Cryst. Solids* 203, 280 ~1996.
59. Maass P., Petersen J., Bunde A., Dieterich W., and Roman H. E., *Phys. Rev. Lett.* 66, 52 1991.
60. Maass P., Meyer M. and Bunde A., *Phys. Rev. B* 51, 8164 1995.
61. Займан Дж.. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1975, 472 с.
62. Kohler F., *The Liquid State* (Verlag Chemie, Weinheim, 1972), P.163
63. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы, М.: "Наука", 1973. 228 с.
64. Sidebottom, D. L., and J. Zhang. Scaling of the ac permittivity in ion-conducting glasses, *Phys. Rev.* 2000. B 62, P. 5503.
65. Селезнев Б.Л., Каллион Р.В., Бычков Е.А., Власов Ю.Г., Исследование транспортных процессов в халькогенидных стеклах системы серебро – медь – мышьяк – селен. // *Физика и химия стекла*, 1991, т. 17, №1, С.154-159.
66. Kawamoto J., Agatōi M., Tsuchihashi Sh. Structure of glasses in the systems $As_2S_3-Tl_2S$ and $As_2S_3-Ag_2S$ // *J. Ceram.Soc. Japan*, 1974. V.82, N9 P.502-507.

67. Firth A.P., Owen A.E. and Ewen P.J., Laser-Raman study of the structure of silver doped $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ glass // J. de Phys. 1981, V. 42, N10 C4-903 - C4-906.
68. Elliot S.R., Rayment T., Cummings S. Scattering studies of photostructural changes in chalcogenide glasses // J. Phys., 1982, V.43, N12, P. C9-35 – C9-38.
69. Hunter S.H., Bienenstock A., and Hayes T. M. Atomic coordination determinations in $\text{Cu-As}_2\text{Se}_3$ glasses using EXAFS // Proc. VII Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors. Edinburg, 1977. P. 78-82.
70. Vlasov Yu.G., Bychkov E.A. Ionic and electronic conductivity in the copper-silver-arsenic-selenium glasses // Solid State Ionics, 1984. V.14, N4. P 329-335.
71. Medvedev A.M., Bychkov E.A., Vlasov Yu.G., Molecular clusters in Cu-Ag-As-Se glasses, probed by Fe-57 impurity Mossbauer spectroscopy // Proc. II Symp. On the Solid State Chemistry. Pardubice, CSSR, 1989. P. 339-340.
72. Балапанов М.Х., Якшибаев Р.А., Мухамедьянов У.Х. Явления ионного переноса в твердых растворах суперионных проводников Cu_2Se и Ag_2Se // Физика твердого тела, 2003, Т. 45, №4, С. 604-608.
73. Babushkin A.N., Pilipenko G.I., Gavrilov F.F. The Electrical Conductivity and Thermal Electromotive Force of Lithium Hydride and Lithium Deuteride at 20–50 ГПа // J.Phys.: Condens. Matter. 1993. V 5. P. 8659-8664.
74. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Степанов Г.Н. и др., Давление 2,5 Мегабары в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо // Письма в ЖЭТФ.-1972.-Т. 16, №4.- С.240-241.
75. Гуничева Ю.А., Бабушкин А.Н., Шкерин С.Н., Исследование электрофизических свойств серы при сверхвысоких давлениях методом импедансной спектроскопии // Неорганические материалы.-2001.-Т. 37, № 7.- С. 796-799.
76. Mattias Mases, Shujie You, Samuel T. Weir, William J. Evans, Yana Volkova, Alexander Tebenkov, Alexey N. Babushkin, Yogesh K. Vohra, G. Samudrala and Alexander V. Soldatov. In situ electrical conductivity and Raman study of C_{60} tetragonal polymer at high pressures up to 30 ГПа. PHYSICA STATUS

SOLIDI (B), Volume 247, Issue 11-12, December 2010, Pages: 3068–3071.
Article first published online : 21 SEP 2010, DOI: 10.1002/pssb.201000298.

77. Кандрина Ю.А., Бабушкин А.Н. Исследование электрофизических свойств CdS при высоких давлениях методом импедансной спектроскопии // Неорганические материалы, 2008, Т. 44, № 5, С. 532-534.
78. Baranova E.R., Kobelev V.L., Kobeleva O.L. et.al. Electric conductivity and dielectric permittivity of mixed electronic-ionic conductivity compounds $(BS)_{1-x}(DAsS_2)_x$, (B=Ge,Pb; D=Ag,Cu) // Solid State Ionics, 1999, V.124, 255-261
79. Мельникова Н.В., Хейфец О.Л., Бабушкин А.Н.. Ионные и электронно-ионные многокомпонентные материалы с проводимостью по ионам серебра и меди. Альтернативная энергетика и экология, 2007, №5, С.56-63.
80. Vereschagin L.F., Yakovlev E.N., Vinogradov B.V., Stepanov G.N., Bibaev K.Kh., Alaeva T.J., Sakun V.P.: Megabar Pressure Between Anvils, High Temperatures, High Pressures, 1974, Vol. 6, P. 499-505.
81. Игнатченко О.А., Бабушкин А.Н., Мельникова Н.В. Электропроводность и термоэдс сульфида и селенида германия при давлениях 20-50 ГПа // Физика твердого тела.- 1993.-Т.35, №7, С.1983-1987 (Electrical conductivity and thermoelectric power of germanium sulfide and selenide at pressures of 20-5-ГПа // Phys. Solid State, 353(7), July 1993, P.989-991).
82. Nina Melnikova , Ahmedbek Mollaev, Olga Kheifets, Luiza Saypulaeva, Peter Hohlachev, Abdulabek Alibekov, Alexey Filippov, Alexey Babushkin and Kirill Kurochka. Effects of pressure and temperature on properties of electronic-ionic conductors $(GeS)_{1-x}(CuAsS_2)_x$ // Azerbaijan Journal of Physics (AJP), 2010, №12, P. 37-41.
83. Бредихин С.И., Богатыренко М.В. Влияние полей упругих напряжений на ионный перенос через гетеропереход суперионный кристалл-электрод // Физика твердого тела, 1999, Т.41, вып.10, С. 1766-1771.
84. Гербштейн Ю.М., Тимощенко Н.Е. Бароэдс твердотельной ионпроводящей ячейки; элементарные процессы в нагружаемой открытой системе // Физика твердого тела, 2007, Т.49, вып4, С. 584-588.

- 85.Секко Р.А., Рюттер М., Хуанг И. Индуцированное давлением возрастание проводимости ионных проводников Li, Na, K А-цеолитов // Журнал технической физики, 2000, Т.70,вып.11, С.74-79.
- 86.Richard A.Secco. Structural and nonstructural factors in fast ion conduction in Ag_2SO_4 at high pressure // Physical Review B, 1997, V.56, N 6, P.3099-3104.
- 87.Хейфец-Кобелева О.Л., Бабушкин А.Н. Изучение фазовых переходов в многокомпонентных халькогенидах серебра при высоких // Известия РАН, Серия физическая. - 2004. - Т. 68, N 5. - С. 668-670.
- 88.Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н., Савина О.В. Барическая зависимость термоэдс аморфных халькогенидов меди // Физика и техника высоких давлений, 2009, т.19, №1, С. 63-68.
- 89.Kheifets O., Melnikova N., Saipulaeva L., Alibekov A., Mollaev A., Babushkin A., Tikhomirova G. Electric properties of AgPbAsSe_3 at pressure up to 45 ГПа // High Pressure Research, V. 29, No.2, June, 2009, P. 261-266
- 90.Мельникова Н.В., Хейфец О.Л., Бабушкин А.Н. и др. Влияние состава на катионную проводимость стеклообразных халькогенидов // Сборник трудов 11-го Международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах" (ОМА «Ordering in minerals and alloys»), 10-15 Сентября, 2008, Ростов на Дону-пос.Лео, Т.II, С. 60-62.
- 91.Melnikova N., Kheifets O., Babushkin A. and Sukhanova G. Transport properties of amorphous chalcogenides in the system Cu-Ag-Ge-As-Se in a broad range of temperatures and pressures // European Physics Journal, Web of Conferences, 2011, V.15, 03004, P. 03004.1-03004.5.
- 92.Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. Влияние высоких давлений на электрические свойства аморфных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ // Сборник трудов VII Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники", Санкт-Петербург, 28 июня – 1 июля 2010, С.51-52.
- 93.Мельникова Н.В., Бабушкин А.Н. Импедансная спектроскопия стеклообразных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$ при высоких давлениях. //

- Материалы XII Международной конференции Физика диэлектриков (Диэлектрики - 2011) Санкт-Петербург, 23-26 мая 2011г., Т.2, С. 256-259.
94. Murugavel, S., and B. Roling, Nearly constant dielectric loss of glasses containing different mobile alkali ions// J. Non-Cryst. Solids. 2003. 330, P.122
 95. Кадырова Н. И., Мельникова Н. В., Устинова И. С., А.Н. Бабушкин, А.В.Королев, Ю.Г.Зайнулин. Синтез и свойства фазы высокого давления $[\text{Er}_x\text{Cu}_3](\text{V}_4)\text{O}_{12}$ //Известия РАН. Серия Физическая. 2009. т 73. № 8. С. 1183–1185.
 96. Кадырова Н.И., Зайнулин Ю.Г., Захарова Г.С., Тютюнник А.П., Мельникова Н.В. Синтез и свойства фазы высокого давления $\text{CaCu}_2\text{CoV}_4\text{O}_{12}$ // Журнал Неорганической Химии (ЖНХ), 2011, Т. 56, № 9, С. 1–6.
 97. Петрик М.В., Медведева Н.И., Кадырова Н.И., Зайнулин Ю.Г., Ивановский А.Л. Влияние электронных корреляций на электронную структуру и магнитные свойства перовскитоподобной фазы высокого давления $\text{ErCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2010. т. 52, №5, С. 1590-1594.
 98. Мельникова Н.В., Кадырова Н.И., Тебеньков А.В, Устинова И.С., Зайнулин Ю.Г., Бабушкин А.Н. Электрические свойства перовскитоподобной фазы $\text{CaCoCu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}$ при давлениях до 50 ГПа // Известия РАН. Серия физическая, 2011, т. 75, № 8, С. 1177-1179.
 99. Hiroshi Shikari, Takashi Saito, Masaki Azuma, Yuichi Shimakava. Metallic Behavior in A-Site-Ordered Perovskites $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ with $\text{A} = \text{N}^+$, Ca^{2+} , and Y^{3+} // The Physical Society of Japan. 2008. V.77, №6, 064705-1.
 100. Голосова Н.О., Козленко Д.П., Воронин В.И. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры кобальтита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ // ФТТ, 2006. 48, №1, С. 90-94.
 101. Tateno Shigehiko, Hirose Kei, Sat Nagayoshi et al. Physics of the Earth and Planetary Interiors. 181, №1-2, 54 (2010)
 102. J. González, M. Quintero, and C. Rincón, Phys. Rev. B 45, 7022 (1992).
 103. Y. Mori, S.-I. Iwamoto, K.-I. Takarabe, S. Minomura, and A. L. Ruoff, Phys. Status Solidi B 211, 469 (1999).

104. Nelmes R. J. and McMahon M. I., High Pressure Semiconductor Physics I, Semiconductors and Semimetals, Vol. 54 (Academic Press, London, 1998), P. 146.
105. H. Kobayashi, J. Umemura, Y. Kazekami, N. Sakai, D. Alfè, Y. Ohishi, and Y. Yoda, Phys. Rev. B 76, 134108 (2007).
106. T. Tinoco, A. Polian, D. Gómez†, J. P. Itié . Structural Studies of CuInS₂ and CuInSe₂ under High Pressure Phys. Status Solidi B, 1996, Volume 198, Issue 1, Pages 433-438
107. Thiti Bovomratanaraks, Varalak Saengsuwan, Kayornyod Yoodee, M. I. McMahon Clivia Hejny. Structures and phase transitions of CuInSe₂ at high pressure // Acta Cryst., 2005, A61 C.464 P.20.03.9.
108. Мельникова Н.В., Хейфец О.Л., Шабашова О.А., Бабушкин А.Н., Чистяков О.Ф. Сборник трудов 11-го Международного симпозиума "Упорядочение в минералах и сплавах" (ОМА «Ordering in minerals and alloys»), Т. II, стр.-58-596 (2008).
109. Kheifets O.L., Melnikova N.V., Shakirov E.F, Shabashova O.A., Babushkin A.N. Electrical properties of the copper chalcogenides CuInAsS₃, CuInAsSe₃ and CuInSbS₃ at low temperatures and high pressures // Book of abstracts of XXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Elbrus, 1-6 March, 2009, P.157
110. Зеегер К. Физика полупроводников. Мир. М., 1977, 616 с.
111. Щенников В.В. Магнитосопротивление йода при высоком давлении // Физика твердого тела, 1996, Т.38, №9, С.2680-2685.
112. Лукашевич М.Г., Стельмах В.Ф. Влияние электрического поля на отрицательное магнитосопротивление в эпитаксиальном арсениде галлия // Физика и техника полупроводников, 1980, т.14, №8, С. 1656-1658.
113. Essaleh L., Wasim S.M.. Magnetoresistance and variable range hopping conductivity in n-CuInSe₂ // Materials Letters, 2007, 61 P. 2491–2494.
114. Lahcen Essaleh and Syed M. Wasim. Magnetotransport properties of copper ternaries: new solar cells materials // NATO Science for Peace and

- Security Series B: Physics and Biophysics. Smart Materials for Energy, Communications and Security. 2008, P.127-144
115. Altshuler B.I., Aronov A.G. Electron-electron interaction in disordered conductors, *in* Electron-electron interactions in disordered systems. (Eds.: A.L. Efros, M. Pollak). – North-Holland, 1985
116. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.; Физматлит, 2005, 232 с.
117. Manjón F.J., Errandonea D. Pressure-induced structural phase transitions in materials and earth sciences // *Phys. Status Solidi B*. 2009. V. 246, No. 1. P. 9-31.
118. Фрелих Г.. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Изд-во Иностранной литературы, Москва, 1960, 252 с.
119. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела СПб., Изд-во СПб. ун-та, 2000. 616 с.
120. Гуревич Ю.Я. Харкац Ю.И. Особенности термодинамики суперионных проводников. // *Успехи физических наук*, 1982, т.136, в.4, С.693-728.
121. Parthasarathy G. and Gopal E. S. R. Effect of high pressure on chalcogenide glasses // *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 7, Nos 3 & 4, October 1985, P. 271-302.
122. John R. Ferraro and P. Labonville Walling. The Use of the Infrared-Active AgI Phonon Mode in AgI-type Ionic Conductors to Study Order-Disorder Phenomena // *Applied Spectroscopy*, 1981, Vol. 35, Issue 2, P. 217-219.
123. Алейникова К.Б., Лихач Н.И., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель стеклообразного As_2S_3 // *Физика и химия стекла*, 2008, Т. 34, №3, С. 360-368.
124. Gefen, Y., A. Aharony, and S. Alexander. Anomalous diffusion on percolating clusters // *Phys. Rev. Lett.*, , 1983, V. 50, P. 77.
125. Greaves, G. N., S. J. Gurman, C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, S. Houde-Walter, C. M. B. Henderson, and B. R. Dobson. A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses // *Philos. Mag.*, 1991, A 64, P. 1059.

126. Sun J, Gan F. Observation of microstructures on the recording films of Ag In Sb Te and phthalocyanine by AFM // Proceedings SPIE-Int Soc Opt Eng 2001, 4085 (Optical Storage (ISOS 2000)): 272–276.
127. Miloslav Frumar, Tomas Wagner Ag doped chalcogenide glasses and their applications // Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 117–126.
128. Y Kawakita, K Shibata, T Kamiyama, S Takeda. Inelastic neutron scattering in superionic conducting glass Ag_2GeSe_3 // Journal of Physics: Conference Series, 2008, Ser. 98 P. 022009 (13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals doi: [10.1088/1742-6596/98/2/022009](https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/2/022009))
129. M. Ricco, M. Belli, M. Mazzani, D. Pontiroli, D. Quintavalle, A. Janossy and G. Csanyi. Superionic Conductivity in the Li_4C_{60} Fulleride Polymer // Phys. Rev. Lett., 2009, V.102, 145901.
130. M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura and M. Aniya, Solid State Ionics, 1999, V. 123, P. 259.
131. L.S.R. Kumara, K. Ohara, Y. Kawakita, S. Kohara, P. Jónvári, M. Hidaka, N. E. Sung, B. Beuneu and S. Takeda. Local structure of superionic glass $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$, $x=0.565$. Book of abstracts of XIV Liquid and Amorphous Metals Conference (LAM XIV), Italy, Rome, 11 - 16 July, 2010, P. 238.